

SBS 열가소성 탄성체의 상업적 응용

전문석

1. 서론

열가소성 엘라스토머(Thermoplastic Elastomer, 이하 TPE)는 가황고무의 탄성 특성과 열가소성 수지의 가공 특성을 모두 가진 소재로서, 1960년대부터 개발되어 다양한 분야에 이용되고 있다. 여러 가지의 TPE가 상용화되어 있지만 가장 광범위한 시장을 가지고 있는 것은 스티렌계(Styrenic) TPE로서, 1965년 Shell Chemical에 의해 스티렌-부타디엔-스티렌 블록 공중합체(SBS block copolymer, Kraton[®])가 상용화된 이후 스티렌-이소프렌-스티렌 블록 공중합체(SIS)를 비롯하여 수소첨가(hydrogenated) polydiene mid-block을 가지는 스티렌-(에틸렌-부틸렌)-스티렌 블록 공중합체(SEBS), 스티렌-(에틸렌-프로필렌)-스티렌 블록 공중합체(SEPS) 등이 추가로 개발되어 상용되고 있다.

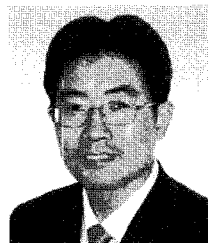
2. 스티렌계 TPE의 종류 및 특성

스티렌계 TPE는 상온에서 폴리스티렌 블록(hard phase)과 엘라스토머(폴리부타디엔 등) 블록(elastomer phase)이 상분리된(phase-separated) 구조를 가지며 상온에서 glassy 상태인 폴리스티렌 블록이 물리적 가교(physical crosslinking) 역할을 하게 되어 고무와 같은 탄성을 상온에서 가지게 되며(그림 1), 폴리스티렌의 유리전이 온도 이상의 고온에서는 열가소성 수지와 같은 흐름성을 가져서 다양한 형태로 성형이 가능하게 된다.

스티렌계 TPE는 대부분 폴리스티렌 블록을 hard phase로 가지며 폴리스티렌 블록의 조성 및 엘라스토머 블록의 특성에 따라 다양한 물성을 나

타내게 된다. 스티렌계 TPE는 저온취하 온도 영하 60도 이하의 우수한 저온 특성을 가지며 다른 TPE에 비해 저경도 영역의 소재에 많이 적용되고 있다. 또한 연질PVC나 EVA (ethylene-vinyl acetate copolymer)와 비교하여 경도의 온도 의존성이 작은 장점을 가진다.

SEBS나 SEPS와 같이 수소첨가 엘라스토머 블록을 가지는 경우, 기존의 SBS나 SIS와 비교하여 폴리스티렌 블록과 엘라스토머 블록간의 상용성에 큰 변화를 가져오게 된다. 이로 인해 용융점도가 증가하게 되는 단점이 있으나, 고온에서 높은 기계적 물성을 유지할 수 있어 보다 넓은 사용 온도 범위를 가지게 된다. 또한 이중 결합이 없어 고온 가공시 겔화(gelation)의 위험이 적으며 SBS나 SIS에 비해 우수한 내후성을 가지게 된다. 수소첨가 엘라스토머 블록 부분은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌과의 상용성이 우수하기 때문에 수소첨가 스티렌계 TPE는 이들 폴리올레핀계 수지의 개질 분야에도 널리 활용되고 있다.



전문석

1986 서울대학교 공과대학
공업화학과 졸업
1988 서울대학교 공과대학원
공업화학과 석사
1988~ 한국과학기술원 (KIST)
1990 위촉연구원
1995 미국 Univ. of Akron, Dept.
Polymer Science 이학박사
1995~ LG 화학기술원 석유화학
현재 연구소 책임연구원

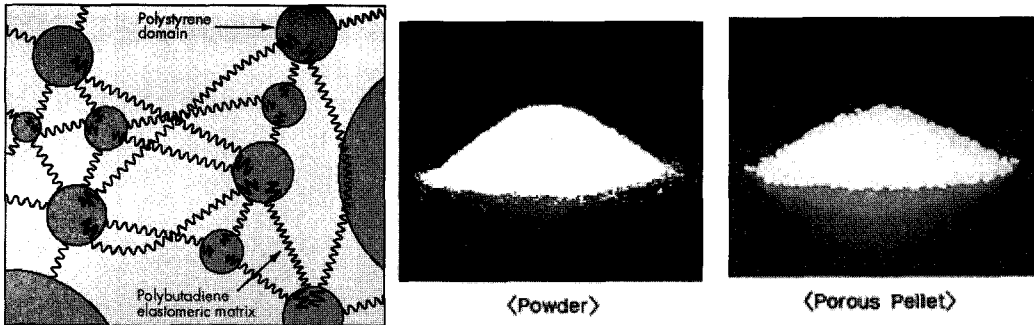


그림 1. Illustration of three dimensional SBS network and the shapes of commercial SBS Products¹

3. SBS TPE의 응용분야

SBS TPE는 우수한 고무탄성 특성 등을 바탕으로 Asphalt Modifier, Adhesive, Sealant, Polymer Modifier, Shoesole 등의 분야에 널리 이용되고 있으며, LG화학에서도 Luprene[®]이라는 상품명으로 다양한 grade의 SBS 블록 공중합체가 생산되고 있다.² 2000년 기준 스티렌계 TPE 응용분야별 시장규모를 각각 표 1에 나타내었다.

3.1 Asphalt Modifiers

아스팔트 개질제 분야는 표 1에서 보는 바와 같이 SBS TPE의 응용분야 중 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 경쟁 제품으로는 SBR, polyethylene, 등이 이 분야에 시도되고 있으나 아직 비중은 미미하다. 보통 3~5 part 정도의 SBS가 아스팔트에 첨가되며, SBS 개질 아스팔트는 저온에서 유연성 및 고온에서의 변형 안정성에서 매우 향상된 특성을 나타낸다. 이러한 특성은 SBS가 아스팔트에 소

량 녹아 들어감에도 불구하고 아스팔트의 저 분자량 성분들을 흡수하여, 부피가 확대되고 이것이 네트워크를 형성하여 아스팔트 전체를 감싸고 있기 때문이다.⁴ 특히 이러한 Swollen Polymer 영역 안에서 SBS는 PS 영역이 다시 상분리하여 PS domain을 새로 형성하여 PB network를 형성하므로 다른 소재 (SBR 혹은 PE 등)에 비해 적은 양으로도 훨씬 높은 개질 효과를 보여 주는 원인이 된다. (그림 1.1)

이러한 효과로 인해 고온에서의 점도 저하로 인한 소성 변형이 줄어들게 되는데 그것은 바로 연화점의 변화에 기인한다. 통상 일반 아스팔트는 연화점이 30~40℃인데 우리나라의 여름철 아스팔트 노면의 최고 온도는 50~60℃에 육박하고 있다. 따라서 국내의 일반 아스팔트는 쉽게 변형될 수 밖에 없는 환경에 노출되어 있다. 개질 아스팔트의 경우 대개 연화점 70℃ 이상인 경우가 보통이며 더 극심한 지역인 경우는 연화점 80℃이

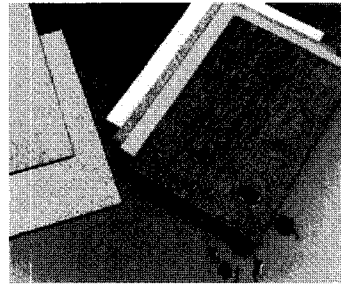
표 1. End-Use Application for Styrenic Thermoplastic Elastomers by Major Region (percent)⁵

	United State		Western Europe		Japan	
	2000	2005	2000	2005	2000	2005
Adhesives and Sealants	36	34	13	14	28	27
Asphalt Modifiers	30	36	38	40	25	27
Polymer Modifiers	15	14	8	9	35	35
Viscosity Index Improvers	6	4	1	1		
Footwear	3	2	30	24	3	1
Others	10	10	10	12	9	10
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

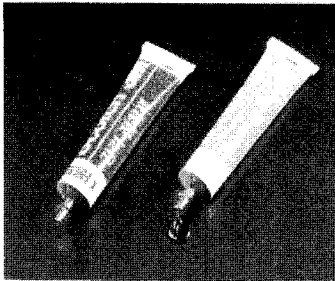
Asphalt Modifier (Paving)



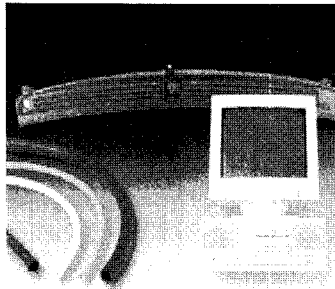
Asphalt Modifier (Roofing)



Adhesive



Plastic Modifier



Shoosole

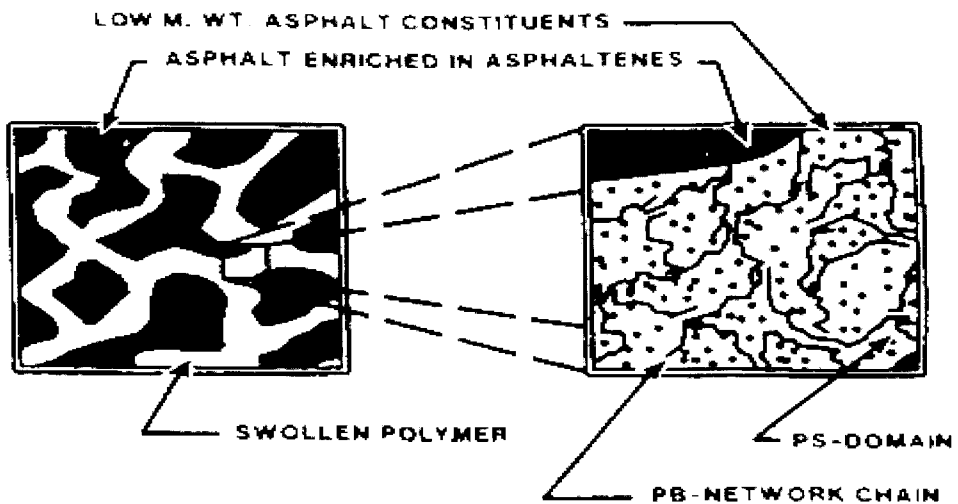
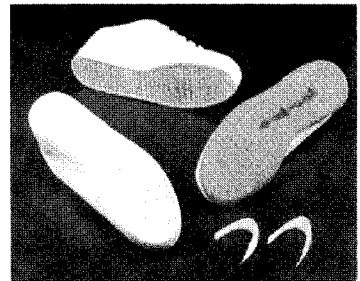


그림 1.1. Illustration of three dimensional SBS network in Asphalt⁴

상을 쓰기도 한다. 아래 그림 1.2 에서 SBS 의 함
량에 따라 연화점의 변화를 보여주고 있다.

이러한 연화점의 상승에 의해 아스팔트 도로의

소성 변형은 억제될 수 있으며 그림 1.3 에서
Wheel-tracking test 를 통하여 그 효과를 확인할
수 있다.

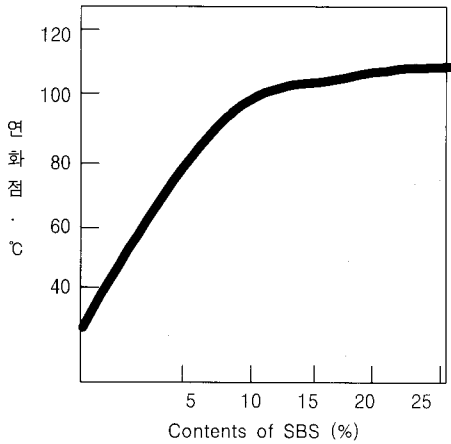


그림 1.2. Softening Temperature Changes of the Modified Asphalt with the contents of SBS¹

이러한 아스팔트의 수명 향상 이외에도, SBS의 높은 응집력을 활용한 배수성 아스팔트의 등장은 우천시 사고율과 도로 소음을 획기적으로 낮출 수가 있어서, 선진국에서 그 사용빈도가 급격히 증가하고 있다. 국내에서 개질 아스팔트의 사용 빈도는 국내 도로 산업의 특수상으로 인해 매우 낮은 편이나, 배수성 아스팔트의 포장은 그 특수 기능으로 인해 향후 크게 늘어날 전망이다.³ (그림 1.5 참조) 배수성 아스팔트는 보통의 개질 아스팔트에 비해서 훨씬 굵은 골재를 사용하고 공극의

크기를 크게 하여야 하기 때문에 보통의 개질 아스팔트보다 더 많은 양의 SBS를 사용해야 한다. 즉 일반 개질 아스팔트는 3 part, 배수성 아스팔트는 8 part를 사용하는 것이 보통이다. 그림 1.4에 배수성 아스팔트의 노면 모습과 배수되는 모습을 보여주고 있다.

이외에도 Roofing (방수시트) 분야에도 SBS 개질 아스팔트가 많이 이용되고 있으며 이러한 아스팔트 개질제 분야는 그 시장이 계속해서 성장하고 있는 유망한 분야로 알려지고 있다. 이 분야에 사용되는 SBS는 linear type (예, LG 501)과 branched type (예, LG 411)이 주로 이용되고 있으며 빠른 용해속도가 필요한 고객은 linear type을 선호하고, 적은 사용량으로 높은 물성을 중요시하는 고객은 주로 branched type을 선호하고 있다. 방수시트 제품은 아스팔트에 SBS를 녹여 만든다는 점에서는 도로용 아스팔트와의 동일하나 SBS의 사용량이 더 많아 아스팔트 대비 통상 10~12 part의 SBS를 녹여 사용하고 있다. 방수시트의 핵심 품질은 연화점, 침입도, 저온 굴곡성, 내열성, 점도 등이 있다.

그러나 아스팔트용 SBS에 있어 공통적이며 가장 핵심적인 품질 요소는 아스팔트에 대한 용해속도이며 이를 위해 SBS pellet의 size를 작게 하고 porosity를 크게 하려는 노력이 시도되고 있다.

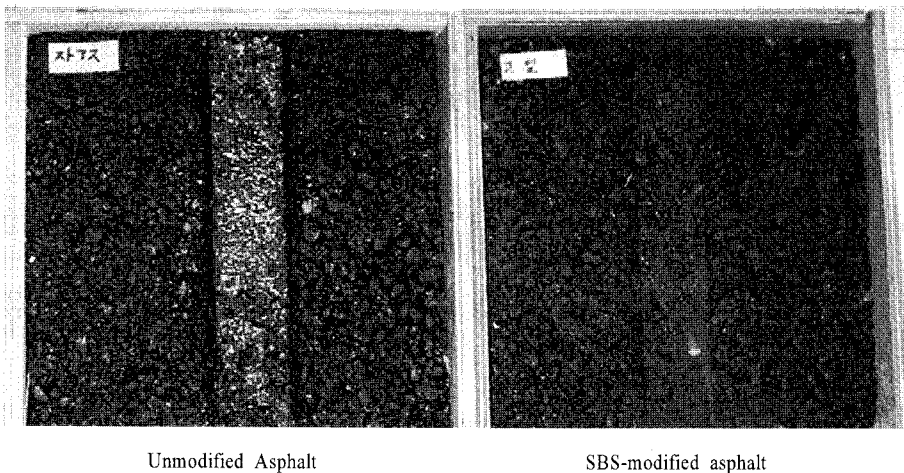


그림 1.3 Shapes of the Unmodified and Modified Asphalt after Wheel-tracking Tests.

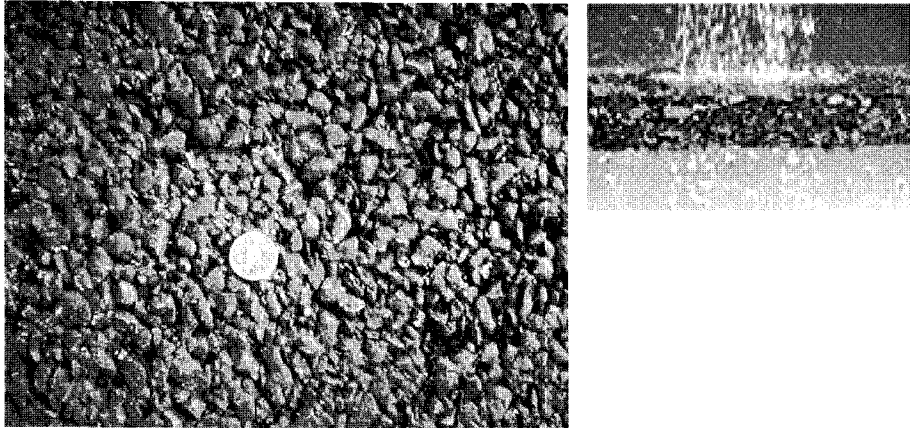


그림 1.4 Illustration and Shape of drainage Asphalt.

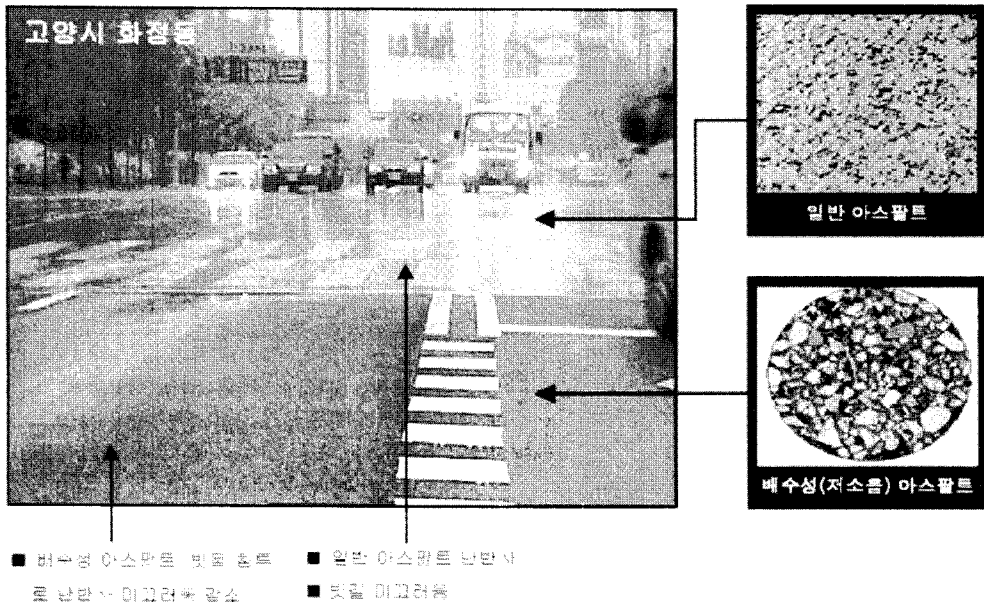


그림 1.5 배수성 아스팔트를 이용 포장한 서울시 도로에 대한 보도자료

3.2 Adhesives and Sealants

Pressure-sensitive Adhesive(PSA) 분야는 스티렌 TPE가 40%정도를 차지할 정도로 널리 이용되고 있으며 접착 테이프와 label분야에 주로 사용되고 있다. 그 동안 이 분야에는 주로 SIS 블록 공중합체가 적용되어 왔으나, 비싼 가격과 수급의 불안정으로 인하여 가격과 수급이 안정한 SBS로 급속히 대체가 일어나고 있다. 테이프 분야는 포장용,

전자/전기, 의료용 등에 사용되고 있으며 label 분야는 주로 컴퓨터 label, diaper tab, 장식용 label 등이 많이 이용되고 있고, 섬유, 포장, 신발 등에 사용되는 Hot-melt assembly adhesive 분야에도 SBS TPE가 활발히 적용되고 있다. Sealant 분야에는 내후성 등으로 인해 SEBS와 같은 수소첨가 TPE가 주로 적용되어 건축용 등에 많이 이용되고 있다.

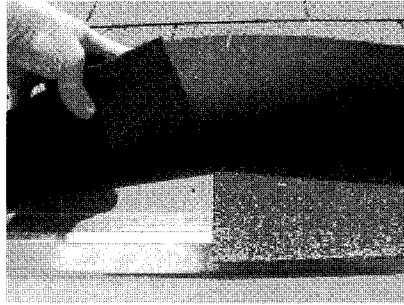
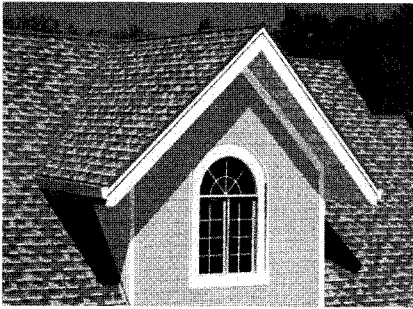
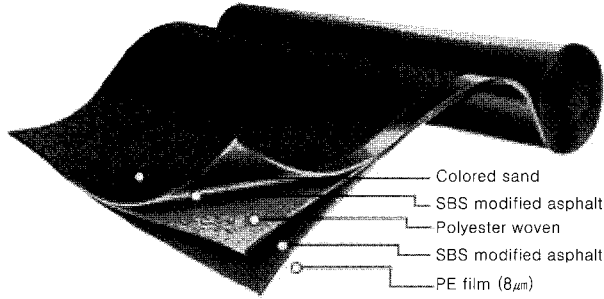


그림 1.6 Illustration of Roofing application of SBS

3.3 Polymer Modifiers & Compounds

스티렌계 TPE는 다양한 열가소성 수지 및 블렌드에 상용화제/충격보강제로 이용되고 있으며, SBS의 경우 일반 폴리스티렌 수지나 난연 HIPS (High-impact polystyrene)수지의 충격보강제로 많이 이용되고 있다. (그림 3-1 & 그림 3-2) 이를 위해 사용되는 SBS는 높은 유동성과 Matrix 수지 내에서의 분산성을 가져야 하는데 선형의 분자구조를 가진 제품으로서 분자량이 통상 6만~8만 정도의 제품이 (예, LG-604, LG-503) 주로 이용되고 있다. 일반 폴리스티렌 수지의 경우 충격성을 개선하되 폴리스티렌 수지의 투명성을 최대한 유지하고자 하는 경우에 주로 이용되고 있으며 이를 위해서는 SBS의 사용량이 통상 폴리스티렌의 10% 정도에서 사용이 되고 있다. 난연 HIPS의 경우에는 HIPS의 높은 충격 안정성이 난연제의 투입으로 하락하는 것을 막기 위해 SBS를 투입하여 사용한다. Compound 분야의 경우, Grip(Soft touch, non-slip), Soft Toy 및 식품 용기 등에 적용되고 있으며 의료용 포장재 분야, 자동차 내장재

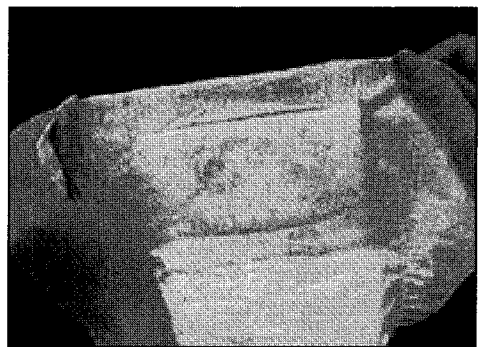
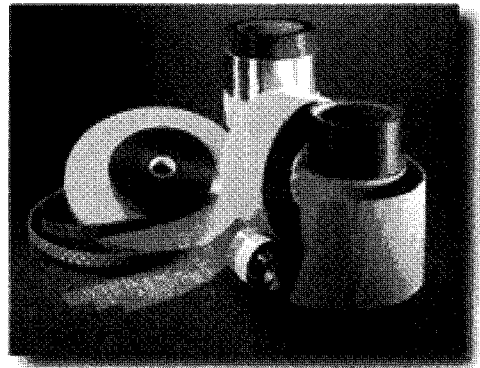


그림 2 Adhesive applications of SBS

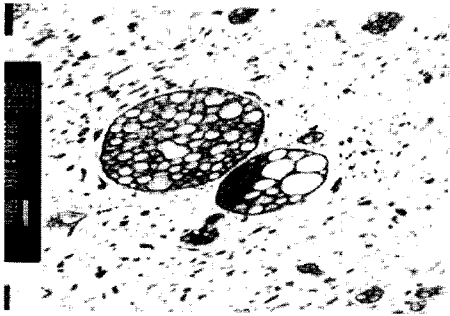


그림 3-1. TEM of SBS-modified High-Impact Polystyrene



그림 4. SBS가 원료로 사용된 신발

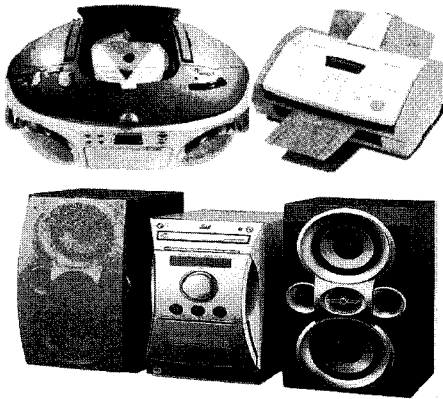


그림 3-2. Applications of SBS-modified HIPS

분야 등 다양한 분야로 그 적용 범위를 넓혀가고 있다.

3.4 Shoesole

SBS TPE가 개발된 1960년 대부터 최근까지도 SBS는 신발 밑창의 재료로 각광을 받아왔다. 특히 비싼 프레스 성형으로 제조되는 일반 고무형 밑창을 고속 사출성형으로 대체할 수 있다는 장점으로 인해 아시아 지역을 중심으로 크게 활성화 되어왔다. 그러나 국내의 신발 산업이 중국으로 이전되고 더 나아가 동남아로 이전되면서 그 용도가 크게 축소되고 있는 실정이다.

4. 결 론

이상과 같이 SBS 열가소성 탄성체를 중심으로 한 응용분야를 살펴보았다. 그러나 이들의 응용분야는 지역별, 국가 별로 많은 차이가 있으며 이 내용을 아래 표에 인용하였다. 북미 지역에서는 Asphalt Modifier 와 접착제가 주로 이용되고 있으며 일본에서는 Plastic Modification 분야등과 함께 전분야가 고르게 이용되고 있다. 중국은 이 표에서는 나와 있지 않으나 2005년 기준 총 45만톤 규모의 시장에 신발(55%), Asphalt Modification (20%) 접착제 (15%) Plastic Modification (10%)으로 추정되며 앞으로도 지속적인 성장이 예상된다.

참 고 문 헌

1. www.kraton.com
2. www.chemwide.co.kr
3. 한국 아스콘 공업 협동조합 연합회 (<http://www.ascon.or.kr/>)
4. Quirk, R.P. & Hsieh, H.L. "Anionic Polymerization" Marcel Dekker, 1996
5. E.C. Greiner and M. Yoneyama, CEH Product Review - Styrenic Thermoplastic Elastomers, SRI international, 2002
6. 서홍석, KISTI 기술동향보고서 - 열가소성 엘라스토머 기술 동향, 한국과학기술정보연구원, 2003